# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-040204

(43) Date of publication of application: 06.02.2002

(51)Int.Cl.

G02B 1/11 B32B 7/02 B32B 27/30 G02B 1/10

G02B 5/30 G02F 1/1335

(21)Application number : 2000-219345

(71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing:

19.07.2000

(72)Inventor: NAKAMURA KAZUHIRO

**MATSUNAGA TADAHIRO** 

# (54) ANTIDAZZLE ANTIREFLECTION FILM, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antidazzle antireflection film formable by a wet coating method, excellent in antireflection performance, stain–proofing property, scuffing resistance and transmitted image clearness and excellent also in surface uniformity and to provide a polarizing plate and a liquid crystal display using the antireflection film. SOLUTION: In the antidazzle antireflection film having an antidazzle hard coat layer between a transparent substrate and a low refractive index layer, the antidazzle layer contains resin particles which satisfy the following conditions; (i) the number average particle diameter measured by the Coulter method is in the range of  $1.7-3.5~\mu m$ , (ii) the standard deviation of particle diameter is  $\leq 25\%$  of the number average particle diameter and (iii) the proportion of coarse particles each having a particle diameter larger than the number average particle diameter by  $\geq 3.0~\mu m$  or  $\geq 2.5$  times the number average particle diameter is  $\leq 5/1~pieces$  × 108 pieces.

#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-40204

(P2002-40204A)

(43)公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号		FΙ					ž	·-マコード(参考)
G02B	1/11			B 3 2 B	7/	02		10	3	2H049
B 3 2 B	7/02	103			27/	30			D	2H091
	27/30								Α	2K009
									В	4 F 1 0 0
				G 0 2 B	5/	30				
			審查請求	未請求 請	求項0	2数8	OL	(全	9 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特顧2000-219345(P20	00-219345)	(71) 出厦	(71)出願人 000005201 富士写真フイルム株式会社					
(22)出願日		平成12年7月19日(200		7	神奈川	<b>県南足</b>	柄市中	褶210	野地	
				(72)発明者 中村 和浩			和浩			
						神奈川	県南足	柄市中	褶210	番地 富士写真
						フイル、	ム株式	会社内	]	
				(72)発明		松永 i				
						神奈川	県南足	柄市中	褶210	番地 富士写真
						フイル	ム株式	会社内	3	
				(74)代理	里人	100105	647			
						弁理士	小果	冒力	i G	<b> 4名</b>
										最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 防眩性反射防止フィルム、偏光板及び液晶表示装置

#### (57)【要約】

【課題】ウエット塗布法により形成することができ、反射防止性、防汚性、耐傷性、及び透過像鮮明性に優れ、しかも面状均一性にも優れる防眩性反射防止フィルム、およびこれを用いた偏光板及び液晶表示装置を提供する。

【解決手段】透明支持体と低屈折率層の間に防眩性ハードコート層を有する防眩性反射防止フィルムにおいて、防眩層が、下記条件を満たす樹脂粒子を含有する防眩性反射防止フィルム、ならびにこれを用いた偏光板及び液晶表示装置。

- (i) コールター法で測定した個数平均粒径が $1.7\sim$   $3.5 \mu$  mの範囲
- (ii) 粒径の標準偏差が該個数平均粒径の25%以下
- (iii) 粒径が該個数平均粒径より3.0μm以上、または該個数平均粒径の2.5倍以上大きな粗大粒子を含有する割合が5個/1×10<sup>8</sup>個未満

10

20

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体、少なくとも1層の低屈折率層、および該透明支持体と低屈折率層の間に防眩性ハードコート層を有する防眩性反射防止フィルムにおいて、該防眩性ハードコート層が、粒度分布に関する下記条件(i)~(iii)を満たす樹脂粒子を含有することを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

#### [粒度分布に関する条件]

- (i) コールター法で測定した個数平均粒径が1.7 ~  $3.5 \mu$  mの範囲にあること。
- (ii) 粒径の標準偏差が該個数平均粒径の25%以下であること。
- (iii) 粒径が該個数平均粒径より  $3.0\mu$  m以上大きな粗大粒子、または該個数平均粒径の 2.5 倍以上大きな粗大粒子を含有する割合が 5 個 $/1\times10^8$  個未満であること。

【請求項2】 低屈折率層が熱硬化または電離放射線硬化した含フッ素樹脂およびケイ素の酸化物超微粒子からなり、かつ低屈折率層の屈折率が1.45以下であることを特徴とする請求項1に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項3】 防眩性ハードコート層のバインダーが、アルミニウム、ジルコニウム、亜鉛、チタン、インジウム、及び錫から選ばれる金属の酸化物超微粒子と3個以上のエチレン性不飽和基を有する(メタ)アクリレートモノマーとの混合物を含有する組成物の熱硬化物または電離放射線硬化物であり、かつバインダーの屈折率が、1.57~2.00の範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項4】 防眩性ハードコート層のバインダーが、 乙 r の酸化物超微粒子と、ジペンタエリスリトールペン タアクリレート及びジペンタエリスリトールへキサアク リレートの混合物とを含有する組成物の紫外線硬化物で あることを特徴とする請求項3に記載の防眩性反射防止 フィルム。

【請求項5】 防眩性ハードコート層に含有される樹脂 粒子が、 架橋ポリスチレンであることを特徴とする請 求項1~4のいずれかに記載の防眩性反射防止フィル ム。

【請求項6】 請求項1~5に記載の防眩性反射防止フィルムを、偏光板を構成する偏光層の2枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項7】 請求項1~5に記載の防眩性反射防止フィルムをディスプレイの最表層に用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項8】 請求項6に記載の偏光板を、該偏光板の保護フィルムとしての防眩性反射防止フィルムがディスプレイの最表層となるように用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、防眩性を有する反射防止フィルムおよびそれを用いた液晶表示装置に関する。

#### [0002]

【従来の技術】反射防止フィルムは一般に、CRT、P DPやLCDのような画像表示装置において、外光の反 射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するた めに、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するディス プレイの最表面に配置される一般的に反射防止フィルム は、透明支持体上にハードコート層と低屈折率層が設け られた構造を有する。このような反射防止フィルムにお いては、反射率を低減するために、低屈折率層を十分に 低屈折率化しなければならない。例えばトリアセチルセ ルロースを支持体とし、ジペンタエリスリトールヘキサ アクリレートのUV硬化被膜をハードコート層とする反 射防止フィルムで450mmから650mmにおける平 均反射率を1.6%以下にするためには低屈折率層の屈 折率を1.40以下にしなければならない。しかしなが ら、屈折率1. 40以下の素材としては、無機物ではフ ッ化マグネシウムやフッ化カルシウム、有機物ではフッ 素含率の大きい含フッ素化合物が挙げられるが、これら フッ素化合物は凝集力がないためディスプレイの最表面 に配置するフィルムとしては耐傷性が不足する。十分な 耐傷性を有するためには1.43以上の屈折率を有する 化合物が必要である。このように、反射率の低減化と耐 傷性は両立し難い。

【0003】特開平7-287102号公報では、ハードコート層の屈折率を大きくすることにより、反射率を低減させることが記載されている。しかしながら、このような高屈折率ハードコート層は支持体との屈折率差が大きいためにフィルムの色むらが発生し、反射率の波長依存性も大きく振幅する。また、特開平7-333404号公報では、ガスバリア性、防眩性、反射防止性に優れる防眩性反射防止膜が記載されているが、CVDによる酸化珪素膜が必須であるため、ウエット塗布と比較して生産性に劣る。さらに、このようにして得られた防眩性反射防止膜の反射防止性は、満足のいくものではなかった。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明者らの新たな知見によれば、オールウエット塗布により、反射防止性、防汚性、耐傷性、透過像鮮明性に優れた防眩性反射防止フィルムを得るためには、防眩性ハードコート層に、コールター法による個数平均粒子径が約2~3μmの粒度分布の狭い樹脂粒子を使用するのが好ましいことを発見した。しかしこのような防眩性ハードコート層は、その表面凹凸設計上、使用する樹脂粒子の平均粒径、粒度分布に対する許容度が狭く、また、ごく微量な粗大粒子や

環境、支持体等に混入した異物の混入によりフィルム全面にブツ状の面状故障を引き起こしやすいことが判明した。本発明の目的は、ウエット塗布法により形成することができ、反射防止性、防汚性、耐傷性、及び透過像鮮明性に優れ、しかも面状均一性にも優れる防眩性反射防止フィルムを提供することにある。本発明の他の目的は、このような優れた防眩性反射防止フィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置を提供することにある。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】本発明の目的は下記構成 10 の防眩性反射防止フィルム、偏光板及び液晶表示装置により達成された。

- 1. 透明支持体、少なくとも1層の低屈折率層、および 該透明支持体と低屈折率層の間に防眩性ハードコート層 を有する防眩性反射防止フィルムにおいて、該防眩性ハ ードコート層が、粒度分布に関する下記条件(i)~
- (iii) を満たす樹脂粒子を含有することを特徴とする 防眩性反射防止フィルム。

#### 〔粒度分布に関する条件〕

- (i) コールター法で測定した個数平均粒径が 1.7 $\sim$ 203.5 $\mu$  mの範囲にあること。
- (ii) 粒径の標準偏差が該個数平均粒径の25%以下であること。
- (iii) 粒径が該個数平均粒径より3.0 $\mu$  m以上大きな粗大粒子、または該個数平均粒径の2.5倍以上大きな粗大粒子を含有する割合が5個 $/1\times10^8$ 個未満であること。
- 2. 低屈折率層が熱硬化または電離放射線硬化した含フッ素樹脂およびケイ素の酸化物超微粒子からなり、かつ低屈折率層の屈折率が1.45以下であることを特徴とする上記1に記載の防眩性反射防止フィルム。
- 3. 防眩性ハードコート層のバインダーが、アルミニウム、ジルコニウム、亜鉛、チタン、インジウム、及び錫から選ばれる金属の酸化物超微粒子と3個以上のエチレン性不飽和基を有する(メタ)アクリレートモノマーとの混合物を含有する組成物の熱硬化物または電離放射線硬化物であり、かつバインダーの屈折率が、1.57~2.00の範囲にあることを特徴とする上記1または2に記載の防眩性反射防止フィルム。
- 4. 防眩性ハードコート層のバインダーが、 Zrの酸化物超微粒子と、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びジペンタエリスリトールへキサアクリレートの混合物とを含有する組成物の紫外線硬化物であることを特徴とする上記3に記載の防眩性反射防止フィルム。
- 5. 防眩性ハードコート層に含有される樹脂粒子が、 架橋ポリスチレンであることを特徴とする上記1~4の いずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。
- 6. 上記1~5に記載の防眩性反射防止フィルムを、偏 光板を構成する偏光層の2枚の保護フィルムのうちの少 なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

- 7. 請求項1~5に記載の防眩性反射防止フィルムをディスプレイの最表層に用いたことを特徴とする液晶表示 装置。
- 8. 請求項6に記載の偏光板を、該偏光板の保護フィルムとしての防眩性反射防止フィルムがディスプレイの最表層となるように用いたことを特徴とする液晶表示装置。

#### [0006]

【発明の実施の形態】本発明の防眩性反射防止フィルムの基本的な構成を図面を引用しながら説明する。図1には、本発明の防眩性反射防止フィルムの層構造の一例が模式的に示されている。この例では、トリアセチルセルロースからなる透明支持体1、ハードコート層2、防眩性ハードコート層3、そして低屈折率層4の順序の層構成を有する。樹脂マット粒子5は、防眩性ハードコート層3に含有されている。なお、ハードコート層は、必須ではないが、強度付与の目的で設けることができる。

【0007】まず防眩性ハードコート層について説明する。防眩性ハードコート層は、バインダーに樹脂粒子が分散している層である。防眩性ハードコート層に用いられる樹脂粒子としては、防眩性付与とハードコート層の干渉による反射率悪化防止、色むら防止の目的で、粒度分布に関する下記条件(i)~(iii)を満たす透明な樹脂粒子が用いられる。

- (i) コールター法で測定した個数平均粒径が1.7~3. $5 \mu$  m、好ましくは1.8~2. $2 \mu$  mの範囲にあること。これが $1.7 \mu$  m未満であると防眩性が不足し、 $3.5 \mu$  mを越えると透過像鮮明性が悪化する。
- (ii) 粒径の標準偏差が個数平均粒径の25%以下、好ましくは20%以下であること。これが25%を超えると、各樹脂粒子に対するバインダーの被覆形態が不均一になり、所望の表面凹凸を形成できない。
- (iii) 粒径が個数平均粒径より3.0 $\mu$ m以上大きな粗大粒子、または個数平均粒径の2.5倍以上大きな粗大粒子を含有する割合が5個 $/1\times10^8$ 個未満、好ましくは5個 $/1\times10^8$ 個未満であること。このような粗大粒子は、本発明の防眩性反射防止フィルムにおいては、ブツ状の面状故障の核になることから、一切含まれないことが最も好ましい。これが5個 $/1\times10^8$ 個以上では、 $1\,\mathrm{m}^2$ あたりのブツ状故障数が許容レベルを超えてしまい、本発明の防眩性反射防止フィルムの製造得率が悪化し、好ましくない。

【0008】防眩性ハードコート層に用いられる樹脂粒子は、粒度分布、屈折率の観点から架橋ポリスチレン粒子が好ましく用いられる。また、樹脂粒子は、防眩性ハードコート層の $0.1\sim5$ 重量%用いられることが好ましく、より好ましくは $1\sim3$ 重量%である。

【0009】防眩性ハードコート層のバインダーとしては、高屈折率を有する金属酸化物超微粒子とエチレン性不飽和モノマー、好ましくは二個以上のエチレン性不飽

和基を有するモノマーとを含有する組成物の熱硬化物または電離放射線硬化物が好ましい。

【0010】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモ ノマーの例には、多価アルコールと(メタ)アクリル酸 とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アク リレート、1,4ージクロヘキサンジアクリレート、ペ ンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート)、ペ ンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメ チロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチ ロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリ スリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリ スリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリ スリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3-シクロヘキサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポ リアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビ ニルベンゼンおよびその誘導体(例、1,4-ジビニル ベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチ ルエステル、1、4ージビニルシクロヘキサノン)、ビ ニルスルホン (例、ジビニルスルホン)、アクリルアミ ド (例、メチレンビスアクリルアミド) およびメタクリ ルアミドが含まれる。これらのなかでも、三個以上のエ チレン性不飽和基を有する (メタ) アクリレート系モノ マーが好ましく、ジペンタエリスリトールペンタアクリ レートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの 混合物は市販されており、特に好ましく用いられる。

【0011】これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーは、各種の重合開始剤その他添加剤と共に溶剤に溶解、塗布、乾燥後、電離放射線の照射または加熱による重合反応により硬化することができる。

【0012】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモ ノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応に より、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよ い。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキ シ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、 カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロ ール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホ ン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミ ン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、 テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架 橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブ ロックイソシアナート基のように、分解反応の結果とし て架橋性を示す官能基を用いてもよい。また、本発明に おいて架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分 解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架 橋基を有する化合物は塗布後熱などによって架橋させる 必要がある。

【0013】上記組成物には、エチレン性不飽和モノマー以外に、さらに高屈折率モノマーが含有されていてもよい。高屈折率モノマーの具体例としては、ビス(4ーメタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフ 50

タレン、ビニルフェニルスルフィド、4ーメタクリロキシフェニルー4'ーメトキシフェニルチオエーテル等が含まれる。これらのモノマーは、ハードコート層と同様に、各種の重合開始剤その他添加剤と共に溶剤に溶解、塗布、乾燥後、電離放射線の照射または加熱による重合反応により硬化することができる。

【0014】防眩性ハードコート層のバインダーに含有される高屈折率を有する金属酸化物超微粒子としては、アルミニウム、ジルコニウム、亜鉛、チタン、インジウム、及び錫から選ばれる金属の酸化物の超微粒子を含有することが好ましい。超微粒子の例としては、Zr  $O_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、ZnO、Sn  $O_2$ 、ITO等が挙げられる。これらの中でも、特に $ZrO_2$ が好ましく用いられる。金属酸化物超微粒子は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。金属酸化物超微粒子の平均粒径は、 $1\sim20$  Onmが好ましく、より好ましくは $1\sim100$  nmである。金属酸化物超微粒子の含有量は、防眩性ハードコート層の全重量の $10\sim90$ 重量%であることが好ましく、20 D至80 E

【0015】防眩性ハードコート層は、上記金属酸化物超微粒子、モノマー、その他の添加剤を含有する組成物に樹脂粒子を分散させて塗布液となし、塗布液を塗布・乾燥後、加熱あるいは放射線照射して硬化させることによりバインダーに樹脂粒子が分散したものとして得られる。

【0016】特に好ましい防眩性ハードコート層は、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールへキサアクリレートとの混合物及びZrO2超微粒子を含有する組成物を紫外線により硬化して形成されたバインダーに、架橋ポリスチレン粒子が分散している防眩性ハードコート層である。

【0017】防眩性ハードコート層を形成するバインダーの屈折率は、好ましくは1.57~2.00であり、より好ましくは1.60~1.80である。これが小さすぎると反射防止性が低下する。さらに、これが大きすぎると、本発明の防眩性反射防止フィルムの反射光の色味が強くなり、好ましくない。

【0018】防眩性ハードコート層は、5~15%のヘイズ値を有することが好ましい。必ずしも防眩性とヘイズ値はリニアに対応しないが、ヘイズ値が5%未満では、十分な防眩性を有する防眩フィルムを得ることはできない。一方、ヘイズ値が15%より大きいと、表面、内部における散乱が強すぎるため、画像の鮮明性の低下、白化等の問題を引き起こし、好ましくない。また、本発明の防眩性ハードコート層は、高屈折率素材中に分散するマット粒子によって表面凹凸起因の光散乱が生じるために、防眩性ハードコート層での光学干渉の影響を生じない。マット粒子を有しない高屈折率ハードコート層では、ハードコート層と支持体との屈折率差による光

\*が好ましい。含フッ素樹脂は、その動摩擦係数が0.0

3~0.15、水に対する接触角が90~120°であ

ることが好ましい。また、低屈折率層の屈折率は1.4

5以下であることが好ましく、より好ましくは1.38

~1.49である。屈折率が1.45を越えると、防眩

性反射防止フィルムの反射率が大きくなり、反射防止の 機能に劣る結果となる。また、低屈折率層は、下記数式

(I) をそれぞれ満足することが好ましい。

学干渉のために、反射率の波長依存性において反射率の 大きな振幅が見られ、結果として反射防止効果が悪化 し、同時に色むらが発生してしまうが、本発明の反射防 止フィルムでは防眩性ハードコート層の表面凹凸による 散乱効果によってこれらの問題が生じない。

7

【0019】次に、低屈折率層について説明する。低屈 折率層は、熱硬化または電離放射線硬化した含フッ素樹 脂およびケイ素の酸化物超微粒子から主としてなること\*

 $(m \lambda / 4) \times 0$ .  $7 < n_1 d_1 < (m \lambda / 4) \times 1$ . 3

とができる。

数式(I)中、mは正の奇数(一般に 1)であり、n. は低屈折率層の屈折率であり、そして d1 は低屈折率層 の膜厚(nm)である。また、λは可視光線の波長であ り、500~550 (nm) の範囲の値である。なお、 上記数式(I)を満たすとは、上記波長の範囲において 数式(I)を満たすm(正の奇数、一般に1である)が 存在することを意味している。

【0020】加熱または電離放射線照射により硬化して 含フッ素樹脂となるフッ素化合物としては、パーフルオ ロアルキル基含有アルコキシシラン化合物(例えば(へ プタデカフルオロー1, 1, 2, 2ーテトラデシル)ト 20 リエトキシシラン)、さらには炭素-炭素二重結合を有 する含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマー との含フッ素共重合体が挙げられる。含フッ素モノマー の具体例としては、例えばフルオロオレフィン類(例え ばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラ フルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフ ルオロプロピレン、パーフルオロー2,2-ジメチルー 1, 3-ジオキソール等)、(メタ)アクリル酸の部分 または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(例えば ビスコート6FM(大阪有機化学製)やM-2020 (ダイキン製)等)、完全または部分フッ素化ビニルエ ーテル類等である。架橋性基付与のためのモノマーとし てはグリシジルメタクリレートのように分子内にあらか じめ架橋性官能基を有する(メタ)アクリレートモノマ ーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、 スルホン酸基等を有する (メタ) アクリレートモノマー (例えば (メタ) アクリル酸、メチロール (メタ) アク リレート、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、 アリルアクリレート等)が挙げられる。後者は共重合の 後、架橋構造を導入できることが特開平10-2538 8号公報および特開平10-147739号公報に開示 されている。

【0021】また、含フッ素共重合体には、上記含フッ 素モノマー及び架橋性基付与のためのモノマー以外の共 重合可能なモノマーが共重合されていてもよい。該共重 合可能可能なモノマーには特に限定はなく、例えばオレ フィン類(エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビ ニル、塩化ビニリデン等)、アクリル酸エステル類(ア クリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチ ル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エ 50

……数式(I) 10 ステル類 (メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、 メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレ ート等)、スチレン誘導体(スチレン、ジビニルベンゼ ン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン等)、ビニル エーテル類(メチルビニルエーテル等)、ビニルエステ ル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル 等)、アクリルアミド類 (N-tertブチルアクリル アミド、Nーシクロヘキシルアクリルアミド等)、メタ クリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げるこ

【0022】低屈折率層には、含フッ素樹脂と共に、耐 傷性を付与するためにケイ素の酸化物超微粒子を併用す るのが好ましい。反射防止性の観点からは、屈折率が低 いほど好ましいが、含フッ素樹脂の屈折率を下げていく と耐傷性が悪化する。そこで、含フッ素樹脂の屈折率と ケイ素の酸化物超微粒子の使用量を最適化することによ り、耐傷性と低屈折率のバランスの最も良い点を見出す ことができる。ケイ素の酸化物超微粒子の粒径は、1~ 200nmであることが好ましく、より好ましくは1~ 100nmである。

【0023】ケイ素の酸化物超微粒子としては、市販の 30 有機溶剤に分散されたシリカゾルをそのまま低屈折率層 形成用途布液に添加しても、市販の各種シリカ紛体を有 機溶剤に分散し、分散液を低屈折率層形成用塗布液に添 加して使用してもよい。

【0024】必要に応じて設けられるハードコート層に ついて説明する。ハードコート層に用いられるバインダ ーは、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有 するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主 鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。 バインダーポリマーは架橋していることが好ましい。飽 和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性 不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。 架橋しているバインダーポリマーを得るためには、二個 以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いるこ とが好ましい。このモノマーの具体例は、既に述べた防 眩性ハードコート層に用いられるものとして挙げたもの が、好ましいモノマーを含んで適用される。また、ハー ドコート層の形成方法も防眩性ハードコート層の場合と 同様な方法が用いられる。

【0025】透明支持体としては、プラスチックフィル

10

ムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形 成するポリマーとしては、セルロースエステル(例、ト リアセチルセルロース、ジアセチルセルロース)、ポリ アミド、ポリカーボネート、ポリエステル(例、ポリエ チレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート)、 ポリスチレン、ポリオレフィンなどが挙げられる。この うちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレ ート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。なかで も、トリアセチルセルロースが特に好ましい。本発明の 防眩性反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、 片面に粘着層を設ける等の手段でディスプレイの最表面 に配置する。トリアセチルセルロースは、偏光板の偏光 層を保護する保護フィルムに用いられるため、本発明の 防眩性反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用い ることができ、好適である。なお、トリアセチルセルロ ースの屈折率は1.48である。

【0026】本発明の防眩性反射防止フィルムの各層 は、各層の塗布液を、ディップコート法、エアーナイフ コート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイ ヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージ 20 ョンコート法(米国特許2681294号明細書)によ り、塗布により形成することができる。二つ以上の層を 同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米 国特許2761791号、同2941898号、同35 08947号、同3526528号の各明細書および原 崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1 973) に記載がある。本発明の防眩性反射防止フィル ムを構成する防眩性ハードコート層の厚みは通常1~5 μm、低屈折率層の厚みは通常80~120nm、そし てハードコート層の厚みは通常 0. 5~6 μ m である。 【0027】本発明の防眩性反射防止フィルムは、液晶 表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(P DP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(EL D) や陰極管表示装置 (CRT) のような画像表示装置 に適用することができる。この場合、防眩性反射防止フ ィルムは、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に 接着して用いられる。また、LCDの表面または内面に 適用する場合は、偏光板の偏光層を保護する2枚の保護 フィルムのうちの片側のフィルムとして本発明の防眩性 反射防止フィルムをそのまま用い、ディスプレイの最表 40 層となるようにするのがより好ましい。

## [0028]

【実施例】本発明を詳細に説明するために、以下に実施 例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるも のではない。

【0029】(防眩性ハードコート層用塗布液Aの調製)ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールへキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)91g、粒径約30nmの酸化ジルコニウム超微粒子分散物含有ハードコート塗布液50

(デソライトZ-7041、JSR(株)製)199 g、および粒径約30nmの酸化ジルコニウム超微粒子 分散物含有ハードコート塗布液(デソライトZ-704 2、JSR (株) 製) 19gを、52gのメチルエチル ケトン/シクロヘキサノン=54/46重量%の混合溶 媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガ キュア907、チバファインケミカルズ(株)製)10 gを加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた **金膜の屈折率は1.61であった。さらに、この溶液** に、個数平均粒径1.99μm、粒径の標準偏差0.3 2μm (個数平均粒径の16%) の架橋ポリスチレン粒 子(商品名: SX-200HS (SX-200Hの風力 分級品)、綜研化学(株)製)20gを80gのメチル エチルケトン/シクロヘキサノン=54/46重量%の 混合溶媒に高速ディスパにて5000 r p mで1時間攪 拌分散し、孔径10  $\mu$  m、3  $\mu$  m、1  $\mu$  mのポリプロピ レン製フィルター (それぞれPPE-10、PPE-0 3、PPE-01、いずれも富士写真フイルム(株) 製)にてろ過して得られた分散液29g(5.0μm以 上の粗大粒子を含有する割合は0個/1×10<sup>10</sup>個)を 添加、攪拌した後、孔径30μmのポリプロピレン製フ イルターでろ過して防眩性ハードコート層用塗布液Aを 調製した。

【0030】(防眩性ハードコート層用塗布液 Bの調製:比較用)樹脂粒子を個数平均粒径  $1.45\mu$  m、粒径の標準偏差  $0.50\mu$  m(個数平均粒径 0.34%)のベンゾグアナミンーホルムアルデヒド縮合物からなる粒子(商品名:エポスターMS、日本触媒(株)製)に置き換え、分散後のろ過を行わない(粒径が  $3.63\mu$  m以上大きな粗大粒子を含有する割合は 1 個/ $1\times10^2$  個)以外は防眩性ハードコート層用塗布液 A と同様にして、防眩性ハードコート層用塗布液 B を調製した。

【0031】(防眩性ハードコート層用塗布液Cの調製:比較用)樹脂粒子を個数平均粒径 $2.05\mu$ m、粒径の標準偏差 $0.40\mu$ m(個数平均粒径020%)の架橋ポリスチレン粒子(商品名:SX-200H、綜研化学(株)製)に置き換え、分散後のろ過を行わない( $5.0\mu$ m以上の粗大粒子を含有する割合は1個/ $1\times10^6$ 個)以外は防眩性ハードコート層用塗布液Aと同様にして、防眩性ハードコート層用塗布液Cを調製した。

【0032】(ハードコート層用塗布液の調製)紫外線硬化性ハードコート組成物(デソライトZ-7526、72重量%、JSR(株)製)<math>250g を62g のメチルエチルケトンおよび88g のシクロヘキサノンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.50 であった。さらにこの溶液を孔径 $30\mu$  mのポリプロピレン製フィルター(PPE-30)でろ過してハードコート層の塗布液を調製した

【0033】(低屈折率層用塗布液の調製)屈折率1. 42の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-7228、J SR(株)製)93gにMEK-ST(平均粒径10~ 20nm、固形分濃度30重量%のSiO₂ゾルのME K分散物、日産化学(株)製)8g、およびメチルエチ ルケトン100gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリ プロピレン製フィルター(PPE-01)でろ過して、 低屈折率層用塗布液を調製した。

【0034】 [実施例1] 80 µ mの厚さのトリアセチ ルセルロースフイルム(TAC-TD80U、富士写真 10 フイルム (株) 製) に、上記のハードコート層用塗布液 をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、 160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラ フィックス (株) 製) を用いて、照度400mW/cm 、照射量300mJ/cm゚の紫外線を照射して塗布層 を硬化させ、厚さ2. 5 μ mのハードコート層を形成し た。その上に、上記防眩性ハードコート層用塗布液Aを バーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同 条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5μmの防 眩性ハードコート層を形成した。その上に、上記低屈折 率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で 乾燥の後、さらに120℃で8分間熱架橋し、厚さ0. 096μmの低屈折率層を形成した。

【0035】 [比較例1] 80 µ mの厚さのトリアセチ ルセルロースフイルム(TAC-TD80U、富士写真 フイルム (株) 製) に、実施例と同様にしてハードコー ト層を形成した。その上に、防眩性ハードコート層用途 布液Bに置き換えた以外は実施例と同様にして、厚さ約 1. 5 μ mの防眩性ハードコート層を形成した。その上 に、実施例と同様にして低屈折率層を形成し、防眩性反 30 射防止フィルムを作成した。

【0036】 [比較例2] 80 µ mの厚さのトリアセチ ルセルロースフイルム(TAC-TD80U、富士写真 フイルム (株) 製) に、実施例と同様にしてハードコー ト層を形成した。その上に、防眩性ハードコート層用塗 布液Cに置き換えた以外は実施例と同様にして、厚さ約 1. 5 μ m の防眩性ハードコート層を形成した。その上 に、実施例1と同様にして低屈折率層を形成し、防眩性 反射防止フィルムを作成した。

【0037】(反射防止フィルムの評価)得られたフィ 40 ルムについて、以下の項目の評価を行った。

(1) 鏡面反射率

# [0039]

た。

* 【数1】							
	鏡面平均反射率	透過画像鮮明性	防眩性	プッ状故障			
	(%)	(%)		(個/m²)			
実施例1	1. 1	35.5	0	0			
比較例1	1. 1	12.2	0	0			
比較例2	1. 1	35.2	0	約5万			

\*分光光度計V-550(日本分光(株)製)にアダプタ -ARV-474を装着して、380~780nmの波 長領域において、入射角5°における出射角-5度の鏡 面反射率を測定し、450~650nmの平均反射率を 算出し、反射防止性を評価した。

12

#### (2) 透過画像鮮明性

写像性測定器 I CM-1 (スガ試験機(株)製)を用い て、光学くし幅0.5mmにおける透過像鮮明性をn= 3で測定し、算術平均値とした。

#### (3) 防眩性評価

作成した防眩性フィルムにルーバーなしのむき出し蛍光 灯(8000cd/m²)を映し、その反射像のボケの程度 を以下の基準で評価した。

◎:蛍光灯の輪郭が全くわからない

〇: 蛍光灯の輪郭がわずかにわかる

△:蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる

×:蛍光灯がほとんどぼけない

#### (4) ブツ状故障

各サンプルの支持体の、塗布層を設けた面の反対面を黒 色インキで黒塗りし、塗布面側を上にして目視、光学顕 微鏡 (倍率:50倍) による面状検査を行い、1平方メ ートルあたりの目視可能なぶつ状故障の内の樹脂粒子起 因のもの(光学顕微鏡により確認)の数をカウントし た。

#### (5) 粗大粒子数

上記(4)で得られたブツ状故障の個数および光学顕微 鏡観察の結果から、個数平均粒径より3.0 μ m以上大 きな粗大粒子、または該個数平均粒径の2.5倍以上大 きな粗大粒子を含有する割合を算出した。

【0038】表1に実施例および比較例の結果を示す。 実施例1では、樹脂粒子起因のぶつ状故障は見られず、 透過画像鮮明性に優れ、反射率、防眩性のバランスも良 好であり、非常に表示品位の高いものであった。比較例 1は、表面凹凸設計が本発明の防眩性ハードコート層と は異なり樹脂粒子の粒度分布が広いため、ブツ故障は発 生しなかったが、透過画像鮮明性が低く、目視でざらつ いた印象で、表示品位に劣っていた。比較例2は粗大粒 子を極微量  $(1個/1×10^{\circ})$  含有していたため、全 面にぶつ状故障が見られ、著しく表示品位に劣ってい

14

13

この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作成したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有し、ぎらつきも目立たず、面状も良好であった。

## [0041]

【発明の効果】本発明の防眩性反射防止フィルムは、塗布法により形成することができ、反射防止性、防汚性、耐傷性、及び透過像鮮明性に優れ、しかも面状均一性にも優れている。このように優れた防眩性反射防止フィル 10ムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用することができる。特に、本発明の防\*

\* 眩性反射防止フィルムを保護膜とする偏光板を、該フィルムを最表層に配置した液晶表示装置は、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有し、面状も良好である。

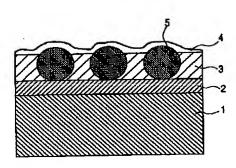
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】防眩性反射防止フィルムの層構成を示す断面模 式図である。

#### 【符号の説明】

- 1 トリアセチルセルロースからなる透明支持体
  - 2 ハードコート層
  - 3 防眩性ハードコート層
  - 4 低屈折率層
  - 5 樹脂粒子

## 【図1】



#### フロントページの続き

(51) Int. Cl. 1	·	識別記号	FΙ		テーマコード(参考)
G 0 2 B	1/10		G 0 2 F	1/1335	
	5/30		G 0 2 B	1/10	A
G 0 2 F	1/1335				Z

Fターム(参考) 2H049 BA02 BB63 BB65 BC22 2H091 FA37X FB02 FB13 FC01 FC25 FD06 FD23 GA17 KA01

LA03

2K009 AA02 AA15 BB11 CC03 CC09 CC24 CC26 DD02

4F100 AA17C AA19C AA20B AA21C
AA25C AA27 AA27C AA28C
AJ06 AK01C AK12 AK12C
AK17 AK17B AK25 AK25C
AR00B AT00A BA03 BA04
BA07 BA10A BA10B CC00C
DE01B DE01C EH46 EJ05C
EJ54 GB41 JB13B JB13C
JB14B JB14C JK12C JK14
JL06 JN01A JN06 JN18B
JN18C JN30C YY00B YY00C